

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-318653

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 15/08	J			
	105 A	7148-4F		
7/02	105	7188-4F		
31/20		7141-4F		
C 08 J 5/24	C F C	7188-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-155759	(71)出願人 390022415 東芝ケミカル株式会社 東京都港区新橋3丁目3番9号
(22)出願日	平成4年(1992)5月23日	(72)発明者 黒川 徳雄 神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東 芝ケミカル株式会社千鳥町工場内
		(72)発明者 上木 正暁 神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東 芝ケミカル株式会社千鳥町工場内
		(74)代理人 弁理士 諸田 英二

(54)【発明の名称】 難燃性銅張積層板の製造方法

(57)【要約】

【構成】 本発明は、2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムを必須成分とし、プリプレグ製造工程において上記必須成分の混合物を含浸するとともに2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬化剤とを反応させてなるプリプレグを、銅箔とともに積層し加熱加圧一体に成形することを特徴とする難燃性銅張積層板の製造方法である。

【効果】 本発明の製造方法による難燃性銅張積層板は、臭素化合物を含まないため有毒ガスを発生することなく、安全性、環境上優れたものであり、また耐ミーザリング性など信頼性が高く難燃性である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムを必須成分とし、プリプレグ製造工程において上記必須成分の混合物を含浸するとともに2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬化剤とを反応させてなるプリプレグを、銅箔とともに積層し加熱加圧一体に成形することを特徴とする難燃性銅張積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、臭素化合物を含まず、安全性、耐ミーゼリング性等にも優れた難燃性銅張積層板の製造方法に関する。

【0002】

【從来の技術】近年、電子機器の発達によりプリント回路板が、各種の分野に用いられるようになってきており、その基板材料は安全上大部分が難燃タイプ(UL94のV-0)となってきている。

【0003】しかしながら、従来の難燃性基板は、難燃化のために臭素化エポキシ樹脂等の臭素化合物を使用している。臭素化合物は難燃化の効果は大きいが、燃焼、熱分解により有毒で刺激の強いガスを発生し、環境上、安全上好ましくない。このように臭素化合物は難燃性基板に用いられているにもかかわらず、有毒ガス発生等といった大きな欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、臭素化合物を含まない、安全性、環境上に優れ、かつ耐ミーゼリング性、接着性の良好な難燃性銅張積層板の製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究をすすめた結果、樹脂中に多量のアルミニウムを含有させ、またプリプレグ製造時に樹脂成分を反応させることによって、上記目的の安定した製造方法が達成できることを見いだし、本発明を完成了ものである。

【0006】即ち、本発明は、2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムを必須成分とし、プリプレグ製造工程において上記必須成分の混合物を含浸するとともに2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬化剤とを反応させてなるプリプレグを、銅箔とともに積層し加熱加圧一体に成形することを特徴とする難燃性銅張積層板の製造方法である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いるプリプレグは、2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムの混合物を基材に塗布・含浸し、プリプレグ製造時に2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬

化剤の反応させてなるものである。

【0009】プリプレグに用いる2官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。また必要に応じてクレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂、その他の3官能、4官能等の多官能エポキシ樹脂を配合することも可能である。

10 【0010】また、プリプレグに用いる2価フェノール類としては、ビスフェノールA、メチレンビスフェノール等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

【0011】プリプレグに用いる硬化剤としては、ジシアジアミド類、フェノール類を挙げることができ、フェノール類の具体的な化合物としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等が一般的であるが、特に限定されるものではない。これらは単独又は混合して使用することができる。また、硬化促進剤としては、イミダゾール類、3級アンモニウム塩、3級アミン等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

20 【0012】本発明に用いる水酸化アルミニウムとしては、通常積層板に用いるものが使用でき粒径等特に限定されるものではないが、作業上高充填できる数μm程度の粒径のものが好ましい。

【0013】本発明において用いるプリプレグは、以上の各成分を予め反応させて樹脂組成物としたものを基材に塗布・含浸・乾燥させて得たものではなく、各成分を基材に塗布・含浸・乾燥中においてBステージ反応をさせて製造したものである。こうして得たプリプレグと銅箔を重ねて加熱加圧、一体に積層成形して難燃性銅張積層板を製造することができる。

【0014】

【作用】本発明の製造方法による難燃性銅張積層板は、樹脂中に水酸化アルミニウムを含有させることによって、燃焼時に水酸化アルミニウム中の水を離脱させ、離脱成分の水を難燃化に利用させているため、安全上、環境上全く問題がない。また、従来積層用の樹脂組成物

40 は、エポキシ樹脂と2価フェノールAを反応釜中で反応させて高分子化した後、基材に塗布・含浸・乾燥させてプリプレグを製造していた。これに対して、本発明では反応前の低分子の各成分の混合物を塗布してガラスクロス等への含浸性を改善し、またプリプレグ製造時に各成分のBステージ反応を進めることにより、2官能エポキシ樹脂と2価フェノールと硬化剤間での競争反応をコントロールする方法を採用し、耐熱エポキシ樹脂の欠点であった耐衝撃性、加工性を大幅に改善し、接着性、耐ミーゼリング性を向上させたものである。

50 【0015】

3

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、「部」とは「重量部」を意味する。

【0016】実施例1

2官能エポキシ樹脂のエピコート828（油化シェルエポキシ社製、商品名）90部、多官能エポキシ樹脂YDC N704（東都化成社製、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、商品名）10部、ビスフェノールA40部、ジシアジアミド6部およびメチルセロソルブ60部を加熱溶解して均一な溶液を得た。この溶液を冷却後に2-エチル-4-メチルイミダゾール0.12部を添加し、さらに水酸化アルミニウムのハイジライトH31（日本軽金属社製、商品名）100部を加えてディスパースで十分攪拌してワニスを作成した。

【0017】このワニスに、シラン処理したガラスクロスを浸漬して塗布・含浸し、縦型乾燥機で乾燥して2官能エポキシ樹脂と2価フェノール類を反応させてプリプレグを製造した。

【0018】このプリプレグを複数枚重ね、さらに銅箔を表裏に重ねて圧力40kg/cm²、温度180°Cで2時間加熱加圧して難燃性銅張積層板を製造した。

4

*【0019】実施例2～4

表1に示した組成で、実施例1と同様にしてプリプレグをつくり、さらに実施例1と同様にして難燃性銅張積層板を製造した。

【0020】比較例1～2

表1に示した組成で、実施例1と同様にしてプリプレグをつくり、さらに実施例1と同様にして難燃性銅張積層板を製造した。

【0021】実施例1～4および比較例1～2で製造し

10た難燃性銅張積層板を用いて、ガラス転移温度、銅箔剥離強度、耐ミーゼリング性、難燃性、刺激臭ガス発生の有無を試験したので、その結果を表1に示した。ガラス転移温度はTMA法で測定した。銅箔剥離強度は、18μmの銅箔を用いて試験した。耐ミーゼング性は、煮沸4時間後、260°Cの半田浴に30秒間浸漬した後のものを目視で評価した。難燃性はUL94によって試験した。刺激臭ガス発生は、燃焼時の刺激臭ガス発生の有無を試験した。本発明による難燃性銅張積層板は、いずれの特性についても優れており、本発明の効果を確認することができた。

【0022】

【表1】

(単位)

項目	例	実施例				比較例	
		1	2	3	4*	1	2
配合（重量部）							
エポキシ樹脂							
エピコート828 [2官能]	90	70	100	100	—	100	
YDCN704 [多官能]	10	30	—	—	—	—	
2価フェノール類							
ビスフェノールA	40	40	40	40	—	40	
その他のエポキシ樹脂							
アラルダイト8011* ¹	—	—	—	—	100	—	
硬化剤							
ジシアジアミド	6	—	5	—	4	—	
フェノールノボラック樹脂* ²	—	40	—	40	—	40	
硬化促進剤							
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.12	0.15	0.15	0.17	0.10	0.15	
水酸化アルミニウム	100	100	100	100	—	—	
特性							
ガラス転移温度 [Tg.TMA法] (°C)	125	152	117	120	120	123	
銅箔剥離強度 (kg/cm)	1.2	1.0	1.2	1.5	1.5	1.4	
耐ミーゼリング性* ⁴	○	○	○	○	○	○	
難燃性 [UL-94]	v-0	v-0	v-0	v-0	v-0	HB	
刺激臭ガス発生の有無* ⁵	○	○	○	○	○	○	

*1 : 臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂（臭素化率※50～21%）チバガイギー社製、商品名。

*2 : フェノール当量約 120。

*3 : 表面プリプレグはハイジライトH31なしのもの
を使用した。

*4 : 煮沸 4時間後、 260°Cの半田浴に30秒間浸漬した
後のものを目視で評価した。○印…フクレなし。

*5 : ○印…発生なし。

【0023】

【発明の効果】以上の説明および1表から明らかなよ
う、本発明の製造方法による難燃性銅張積層板は、臭素
化合物を含まないため有毒ガスを発生することなく、
安全性、環境上優れたものであり、また耐ミーゼリング
性など信頼性が高く難燃性である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/20		7242-4 J		
C 08 L 63/00	N J F	8830-4 J		
H 05 K 1/03		K 7011-4 E		

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-318653**
 (43)Date of publication of application : **03.12.1993**

(51)Int.CI.

B32B 15/08
 B32B 15/08
 B32B 7/02
 B32B 31/20
 C08J 5/24
 C08K 3/20
 C08L 63/00
 H05K 1/03

(21)Application number : **04-155759**(71)Applicant : **TOSHIBA CHEM CORP**(22)Date of filing : **23.05.1992**(72)Inventor : **KUROKAWA TOKUO
UEKI MASAAKI**

(54) MANUFACTURE OF FLAME-RETARDANT COPPER-CLAD LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure that a flame-retardant copper-clad laminate of high quality is obtained which meets safety and environmental requirements by impregnating the sheet with a blend of bifunctional epoxy resin, dihydric phenols, a curing agent and aluminum hydroxide essential ingredients, then laminating a prepreg obtained by chemical reaction with the bifunctional epoxy resin, divalent phenols and curing agent on a copper foil and molding these materials in one piece under heat and pressure.

CONSTITUTION: A flame-retardant copper-clad laminate consists of bifunctional epoxy resin, divalent phenols, a curiag agent and aluminum hydroxide as essential ingredients. A prepreg is prepared by applying the essential ingredients to a base material and allowing the ingredients to undergo a chemical reaction in the B stage during the subsequent impregnation and drying processes, instead of applying, impregnating and drying a resin composition obtained by running the essential ingredients through a previous chemical reaction. The prepre thus obtained is stacked on the copper foil and these materials are molded in one piece under heat and pressure. This flame-retardant copper-clad laminate, containing aluminum hydroxide in the resin, is perfect from a safety and environmental viewpoint, because water is adsorbed from aluminum hydroxide during the burning process and the adsorbed water is used for fire resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	20.05.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	26.12.2000
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of the fire-resistant copper clad laminate excellent in safety, measling-proof nature, etc. excluding a bromine compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a printed circuit board is used for various kinds of fields by development of electronic equipment and, as for the substrate material, most is becoming a fire-resistant type (V-0 of UL94) on safe.

[0003] However, bromine compounds, such as a bromination epoxy resin, are being used for the conventional fire-resistant substrate for flameproofing. Although the effect of flameproofing is large, by combustion and the pyrolysis, a bromine compound is poisonous, generates powerful gas, and is not desirable on safe on environment. Thus, in spite of having used the bromine compound for the fire-resistant substrate had a big fault of poisonous gas generating etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is excellent on the safety and environment which were not made in order to cancel above-mentioned fault, and do not contain a bromine compound, and tends to offer the manufacture method of the good fire-resistant copper clad laminate of measling-proof nature and an adhesive property.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of recommending research to attain the above-mentioned purpose wholeheartedly, by making a of aluminum contain in a resin, and making a resinous principle react at the time of prepreg manufacture, this invention persons find out that manufacture method by which the above-mentioned purpose was stabilized can be attained, and complete this invention.

[0006] That is, this invention is 2 organic-functions epoxy resin. While using dihydric phenol, a curing agent, and an aluminum hydroxide as indispensable component and sinking in the mixture of the above-mentioned indispensable component in a prepreg manufacturing process 2 organic-functions epoxy resin, It is the manufacture method of the fire-resistant copper clad laminate characterized by carrying out the laminating of the prepreg to which make dihydric phenol and a curing agent come to react, and fabricating it to heating pressurization one w copper foil.

[0007] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0008] The prepreg used for this invention, and 2 organic-functions epoxy resin, The mixture of dihydric phenol, a curing agent, and an aluminum hydroxide is applied and sunk in at a base material, and it is at the prepreg manufacture time. 2 organic-functions epoxy resin, Dihydric phenol and a curing agent make it come to react.

[0009] it uses for a prepreg as a 2 organic-functions epoxy resin, the bisphenol A system epoxy resin, a bisphenol F system epoxy resin, etc. mentioned, and these are independent -- or it can be mixed and used Moreover, the need is accepted and they are a cresol novolak epoxy resin phenol novolak epoxy resin, the bisphenol A novolak epoxy resin, and others. It is also possible to blend polyfunctional epoxy resins, such a three organic functions and four organic functions.

[0010] moreover, it uses for a prepreg as dihydric phenol, bisphenol A, a methylene bisphenol, etc. are mentioned and these are independent or it can be mixed and used

[0011] As a curing agent used for a prepreg, although dicyandiamides and phenols can be mentioned and a phenol novolak, a cresol novolak the bisphenol A novolak, etc. are common as a concrete compound of phenols, it is not limited especially. these are independent -- or it can be mixed and used moreover, as a hardening accelerator, imidazole derivatives, the 3rd class ammonium salt, tertiary amine, etc. are mentioned and these are independent -- or it can be mixed and used

[0012] It is several micrometers which can carry out work top quantity restoration although what is usually used for a laminate can be used a aluminum hydroxide used for this invention and it is not limited [particle size / especially]. The thing of the particle size of a grade is desirable.

[0013] The prepreg used in this invention is not what the base material was applied, sunk in and dried and obtained to it what each above component was made to react beforehand and was used as the resin constituent, makes a base material carry out B stage reaction during an application and sinking in / dryness, and manufactures each component. In this way, laminate molding of the prepreg and copper foil which were obtained can be carried out to heating pressurization and one in piles, and a fire-resistant copper clad laminate can be manufactured.

[0014]

[Function] Since the fire-resistant copper clad laminate by the manufacture method of this invention makes it secede from the water in an aluminum hydroxide at the time of combustion and is making the water of a secession component use for flameproofing by making an aluminum hydroxide contain in a resin, it is completely satisfactory on a safe top and environment. Moreover, the resin constituent for laminatings is an epoxy resin conventionally. After making dihydric phenol A react in a reaction iron pot and macromolecule-izing it, the base material was applied, sunk in and dried and the prepreg was manufactured to it. On the other hand, the thing which the mixture of each low-molecular component before a reaction is applied in this invention, and the impregnating ability to glass fabrics etc. is improved, and is advanced for B stage reaction of each component at the time of prepreg manufacture, 2 Organic-functions epoxy resin The method of controlling the competitive reaction between dihydric phenol and a curing agent is adopted, the shock resistance and the processability which were the fault of a heat-resistant epoxy resin are improved sharply, and an adhesive property and measling-proof nature are raised.

[Example] Next, an example explains this invention. This invention -- these examples -- it is not limited to the following examples and setup of comparison, the "section" means the "weight section."

[0016] The Epicoat 828 (oil-ized shell epoxy company make, trademark) 90 section of an example 12 organic-functions epoxy resin, the polyfunctional epoxy resin YDCN704 (Toho Kasei Co., Ltd. make, cresol novolak epoxy resin, trademark) 10 section, the bisphenol A 40 section, JIJIAN diamide The heating dissolution of the six sections and the methyl-cellosolve 60 section was carried out, and the uniform solution was obtained. After cooling this solution, it is a 2-ethyl-4-methyl imidazole. 0.12 The section is added and it is the HAIJI light H31 Nippon Light Metal Co., Ltd. make, trademark) of an aluminum hydroxide further. The 100 sections were added, it stirred enough in De Dis Perth, and the varnish was created.

[0017] It is immersed, does an application and sinking in of the glass fabrics which carried out silanizing to this varnish, and dries with a vertical-mold dryer. 2 organic-functions epoxy resin Dihydric phenol was made to react and the prepreg was manufactured.

[0018] Two or more sheets of this prepreg are piled up, and they are pressure 40 kg/cm² and temperature in piles to the front reverse side ab copper foil further. At 180 degrees C Heating pressurization was carried out for 2 hours, and the fire-resistant copper clad laminate was manufactured.

[0019] The prepreg was built with the composition shown in two to example 4 table 1 like the example 1, and the fire-resistant copper clad laminate was manufactured still like the example 1.

[0020] The prepreg was built with the composition shown in one to example of comparison 2 table 1 like the example 1, and the fire-resistant copper clad laminate was manufactured still like the example 1.

[0021] Since the existence of a glass transition temperature, copper foil peel strength, measling-proof nature, fire retardancy, and the irritating-odor generation of gas was examined using the fire-resistant copper clad laminate manufactured in examples 1-4 and the examples of comparison, the result was shown in Table 1. The glass transition temperature was measured by the TMA method. Copper foil peel strength is 18 micrometers. It examined using copper foil. I-proof ZUNGU nature evaluated the thing after being immersed in the 4-hour back of boil and the solder bath of 260 degree C for 30 seconds by viewing. Fire retardancy was examined by UL94. The irritating-odor generation of gas examined the existence of the irritating-odor generation of gas at the time of combustion. It excels also about which property and the fire-resistant copper clad laminate by this invention is a book.

[0022]

[Table 1]

(単位)

項目	実施例				比較例	
	1	2	3	4*	1	2
配合 (重量部)						
エポキシ樹脂						
エピコート 828 [2官能]	90	70	100	100	—	100
YDCN 704 [多官能]	10	30	—	—	—	—
2価フェノール類						
ビスフェノールA	40	40	40	40	—	40
その他のエポキシ樹脂						
アラルダイト 8011 [†]	—	—	—	—	100	—
硬化剤						
ジシアソジアミド	6	—	5	—	4	—
フェノールノボラック樹脂 [‡]	—	40	—	40	—	40
硬化促進剤						
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.12	0.15	0.15	0.17	0.10	0.15
水酸化アルミニウム	100	100	100	100	—	—
特性						
ガラス転移温度 [Tg. TMA法] (℃)	125	152	117	120	120	123
銅箔剥離強度 (kg/cm)	1.2	1.0	1.2	1.5	1.5	1.4
耐ミーゼリング性 [§]	○	○	○	○	○	○
難燃性 [UL-94]	v-0	v-0	v-0	v-0	v-0	HB
刺激臭ガス発生の有無 [¶]	○	○	○	○	○	○

*1 : the product made from bromination bisphenol A epoxy resin (21% of rates of bromination) CHIPAGAIGI, a trademark.

*2 : phenol equivalent abbreviation 120.

*3 : the surface prepreg used what has nothing HAIJI light H31.

*4 : boiling Viewing estimated the thing after being immersed in the 4-hour back and the solder bath of 260 degree C for 30 seconds. O Mar With no blistering.

*5 :O mark -- With no generating.

[0023]

[Effect of the Invention] Since the fire-resistant copper clad laminate by the manufacture method of this invention does not contain a bromine compound, it does not generate poisonous gas, and is excellent on safety and environment, and reliability, such as measling-proof nature, is fire retardancy highly so that clearly from the above explanation and one table.

**Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 2 organic-functions epoxy resin, While using dihydric phenol, a curing agent, and an aluminum hydroxide as an indispensable component and sinking in the mixture of the above-mentioned indispensable component in a prepreg manufacturing process 2 organic-functi epoxy resin, The manufacture method of the fire-resistant copper clad laminate characterized by carrying out the laminating of the prepreg to which make dihydric phenol and a curing agent come to react, and fabricating it to heating pressurization one with copper foil.

[Translation done.]